

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-173015

(43)Date of publication of application : 04.07.1990

(51)Int.Cl.

C08F210/06  
C08F 4/642

(21)Application number : 63-328734

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 26.12.1988

(72)Inventor : TSUTSUI TOSHIYUKI  
TOYODA AKINORI

## (54) RANDOM PROPYLENE COPOLYMER AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title copolymer improved in heat sealability, blocking resistance and rigidity by copolymerizing propylene with ethylene and an  $\alpha$ -olefin in the presence of a catalyst prepared from a specified Hf compound and an aluminooxane.

CONSTITUTION: Propylene is copolymerized with ethylene and a 4-20C  $\alpha$ -olefin such as 1-butene at 40-100° C in the presence of a catalyst containing an Hf compound having, as ligands, a polydentate coordination compound in which at least two groups selected from cycloalkadienyl groups and derivatives thereof are bonded to the Hf atom through lower alkylene groups in such an amount as to give 10-8-10-2g Hf atoms/l and 10-4-10-1g Al atoms/l. In this way, a random copolymer comprising 90-99mol.% propylene units, 0.5-9.5mol.% ethylene units and 0.5-9.5mol.%  $\alpha$ -olefin units (4-20C) and having an intrinsic viscosity of 0.5-6dl/l as measured in decalin at 135° C, satisfying  $70 < m.p.[T_m] < 155-5.5(100-P)$  (wherein P is the content of propylene) and having a content of boiling trichloroethylene-insolubles  $\leq 5wt. \%$  can be obtained.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-173015

⑬ Int. Cl.<sup>8</sup>

C 08 F 210/06  
4/642

識別記号

M J H  
M F G

庁内整理番号

8721-4J  
7921-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)7月4日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全9頁)

⑮ 発明の名称 プロピレン系ランダム共重合体およびその製造方法

⑯ 特 願 昭63-328734

⑰ 出 願 昭63(1988)12月26日

⑱ 発 明 者 筒 井 俊 之 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

⑲ 発 明 者 豊 田 昭 徳 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

⑳ 出 願 人 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

㉑ 代 理 人 弁理士 鈴木 俊一郎

明 細 書

1. 発明の名称

プロピレン系ランダム共重合体および  
その製造方法

2. 特許請求の範囲

1) プロピレンから導かれる構成単位(a)、エチレンから導かれる構成単位(b) および炭素数4～20の $\alpha$ -オレフィンから導かれる構成単位(c) からなるプロピレン系ランダム共重合体であって、

(A) 前記構成単位(a)が90～99モル%の量で、前記構成単位(b)が0.5～9.5モル%の量で、かつ前記構成単位(c)が0.5～9.5モル%の量で存在し、

(B) 135℃のデカリン中で測定した極限粘度[ $\eta$ ]が0.5～6 dl/gの範囲にあり、

(C) 示差走査熱量計によって測定した融点[T<sub>m</sub>]が、

70 < T<sub>m</sub> < 155 - 5.5(100 - P)

(式中Pは共重合体中のプロピレン成分含量(モル%)である)の範囲にあり、

(D) 沸騰トリクロロエチレン不溶分量が5重量%以下である、

ことを特徴とするプロピレン系ランダム共重合体。

2) (A) シクロアルカジエニル基またはその置換体から選ばれた少なくとも2個の基が低級アルキレン基を介して結合した多座配位化合物を配位子とするハフニウム化合物、および

(B) アルミノオキサン

から形成される触媒の存在下に、プロピレンとエチレンと炭素数4～20の $\alpha$ -オレフィンとを、得られる共重合体中にプロピレンから導かれる構成単位(a)が90～99モル%の量で、エチレンから導かれる構成単位(b)が0.5～9.5モル%の量で、また前記 $\alpha$ -オレフィンから導かれる構成単位(c)が0.5～9.5モル%の量で存在するように共重合させることを特徴とするプロピレン系ランダム共重合体の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 発明の技術分野

本発明は、新規なプロピレン系ランダム共重合体およびその製造方法に関し、さらに詳しくは、従来公知のプロピレン系ランダム共重合体と比較して低融点を有し、特にヒートシール性、耐ブロッキング性に優れた新規なプロピレン系ランダム共重合体およびその製造方法に関する。

## 発明の技術的背景ならびにその問題点

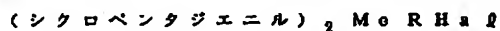
ポリプロピレンは優れた物理的性質を有しているため、広汎な用途に供されている。たとえばポリプロピレンは包装用フィルムとして広く使用されているが、ポリプロピレンは融点が比較的高いためこの種の用途においては低温度におけるヒートシール性を向上させるため、一般にプロピレンにエチレンあるいは炭素数4～20の $\alpha$ -オレフィンと共重合させ、プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体として用いられている。

このような従来公知のプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体からなる包装用フィルムは、低密

度を有しているプロピレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体の出現が必要である。

ところで従来プロピレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体を製造するには、一般にチタニウムまたはバナジウム化合物と、有機アルミニウム化合物からなるオレフィン重合触媒が用いられてきたが、近年、新しいチーグラ型オレフィン重合触媒としてジルコニウム化合物およびアルミノオキサンからなる触媒が最近提案されている。

特開昭58-19309号公報には、下記式



【ここで、Rはシクロペンタジエニル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ のアルキル、ハロゲンであり、Meは遷移金属であり、HaIはハロゲンである】で表わされる遷移金属含有化合物と、下記式

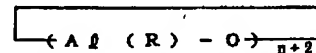


【ここで、Rはメチルまたはエチルであり、nは4～20の数である】で表わされる線状アルミノオキサンまたは下記式

度ポリエチレンからなるフィルムと比較して透明性および耐スクラッチ性には優れているが、なお低温におけるヒートシール性が充分ではなく、さらに低温におけるヒートシール性に優れたプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の出現が望まれている。

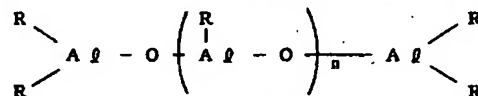
上記のようなプロピレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体のヒートシール性を改良するには、プロピレンに対するエチレンあるいは炭素数4～20の $\alpha$ -オレフィンの共重合量を増加させればよいことが知られているが、もしエチレンあるいは炭素数4～20の $\alpha$ -オレフィンの共重合量を増加させると、得られるプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体は溶媒可溶分量が多くなって耐ブロッキング性に劣るようになるとともに剛性にも劣るようになってしまう。

このように低温におけるヒートシール性、耐ブロッキング性、剛性に優れたプロピレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体を得るには、 $\alpha$ -オレフィンの共重合量が少ないにもかかわらず低融点



【ここで、Rおよびnの定義は上記と同じである】で表わされる環状アルミノオキサンとからなる触媒の存在下、エチレンおよび $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ の $\alpha$ -オレフィンの1種または2種以上を $-50^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ の温度で重合させる方法が記載されている。同公開公報には、得られるポリエチレンの密度を調節するには、10重量%までの少量の幾分長鎖の $\alpha$ -オレフィンまたは混合物の存在下でエチレンの重合を行うべきことが記載されている。

特開昭59-95292号公報には、下記式、



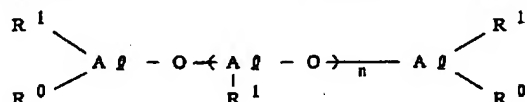
【ここで、nは2～40であり、Rは $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 】で表わされる線状アルミノオキサンおよび下記式



【ここで、nおよびRの定義は上記と同じである】

で表わされる環状アルミノオキシサンの製造法に関する発明が記載されている。同公報には、同製造法により製造された、たとえばメチルアルミノオキサンとチタンまたはジルコニウムのビス(シクロペンタジエニル)化合物とを混合して、オレフィンの重合を行なうと、1gの遷移金属当たりかつ1時間当たり、25百万g以上のポリエチレンが得られると記載されている。

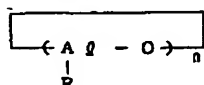
特開昭60-35005号公報には、下記式



〔ここで、 $R^1$ は $C_1 \sim C_{10}$ アルキルであり、 $R^0$ は $R^1$ であるかまたは結合して $-O-$ を表わす〕で表わされるアルミノオキサン化合物をまずマグネシウム化合物と反応させ、次いで反応生成物を塩素化し、さらにTi、V、ZrまたはCrの化合物で処理して、オレフィン用重合触媒を製造する方法が開示されている。同公報には、上記触媒がエチレンと $C_3 \sim C_{12}$ の $\alpha$ -オレフィンの

成分を含むトルエン可溶部分と数平均分子量3,000、重量平均分子量7,400および4.8モル%のプロピレン成分を含むトルエン不溶部分からなる数平均分子量2,000、重量平均分子量8,300および7.1モル%のプロピレン成分を含むポリエチレンとエチレン・プロピレン共重合体のブレンド物を得ている。同様にして実施例3には分子量分布( $M_v/M_n$ )4.57およびプロピレン成分20.6%の可溶性部分と分子量分布3.04およびプロピレン成分2.9モル%の不溶性部分からなるLLDPEとエチレン・プロピレン共重合体のブレンド物が記載されている。

特開昭60-35007号公報には、エチレンを単独で、または炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィンと共にメタロセンと下記式

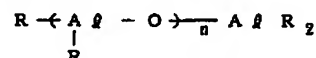


〔ここで、Rは炭素数1~5のアルキル基であり、

混合物の共重合に特に好適であると記載されている。

特開昭60-35006号公報には、反応器ブレンドポリマー製造用触媒系として、異なる2種以上の遷移金属のモノ-、ジ-もしくはトリ-シクロペンタジエニルまたはその誘導体(a)とアルミノオキサン(b)の組合せが開示されている。同公報の実施例1には、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルとアルミノオキサンを触媒として、エチレンとプロピレンを重合せしめて、数平均分子量15,300、重量平均分子量36,400およびプロピレン成分を3.4%含むポリエチレンが得られたことが開示されている。また、同実施例2では、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライドと、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライドおよびアルミノオキサンを触媒としてエチレン、プロピレンを重合し、数平均分子量2,200、重量平均分子量11,900および30モル%のプロピレン

nは1~約20の整数である〕で表わされる環状アルミノオキサンまたは下記式



〔ここで、Rおよびnの定義は上記に同じである〕で表わされる環状アルミノオキサンを含む触媒系の存在下に重合させる方法が記載されている。同方法により得られる重合体は、同公報の記載によれば、約500~約140万の重量平均分子量を有し、かつ1.5~4.0の分子量分布を有する。

また、特開昭60-35008号公報には、少なくとも2種のメタロセンとアルミノオキサンを含む触媒系を用いることにより、幅広い分子量分布を有するポリエチレンまたはエチレンと $C_8 \sim C_{10}$ の $\alpha$ -オレフィンの共重合体が製造されることが記載されている。同公報には上記共重合体が分子量分布( $M_v/M_n$ )2~50を有することが記載されている。

また、特開昭61-130314号公報には、

立体的に固定したジルコン-キレート化合物とアルミノオキサンからなる触媒系の存在下にプロピレンを重合するとアイソタクチック度の高いポリプロピレンが得られることが記載されている。

さらに、J. Am. Chem. Soc., 109, 8544 (1987)には、エチレンビス(インデニル)ハフニウムジクロリドまたはその水素化物とアルミノオキサンからなる触媒系の存在下にプロピレンを重合すると、高分子量のアイソタクチックポリプロピレンが生成し、その分子量分布( $M_v/M_n$ )は2.1~2.4と狭いことが記載されている。

一方、特開昭63-142005号公報には、テトラメチルエチレンビス(シクロペンタジエニル)チタンクロライドとアルミノオキサンとからなる触媒系により、 $M_v/M_n$ が5.0~14.9のステレオブロックポリプロピレンが得られることが記載されている。ここで得られるプロピレンはアイソタクチック連鎖長が短くゴム状のポリマーである。

本発明者は、特定のハフニウム化合物とアル

ミノオキサンとからなるオレフィン重合触媒の存在下にプロピレンと炭素数4~20の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させれば、 $\alpha$ -オレフィンの共重合量が少ないにもかかわらず、従来公知のプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体と比較して低融点のプロピレン系ランダム共重合体を得られることを見出して、本発明を完成するに至った。

#### 発明の目的

本発明は、上記のような従来技術における問題を解決しようとするものであって、エチレンおよび $\alpha$ -オレフィンの共重合量が少ないにもかかわらず低融点を有し、ヒートシール性に優れるとともに耐ブロッキング性、剛性にも優れているようなプロピレン系ランダム共重合体およびその製造方法を提供することを目的としている。

#### 発明の概要

本発明に係るプロピレン系ランダム共重合体は、プロピレンから導かれる構成単位(a)、エチレンから導かれる構成単位(b)および炭素数4~20の $\alpha$ -オレフィンから導かれる構成単位(c)から

なるプロピレン系ランダム共重合体であって、

(A) 前記構成単位(a)が90~99モル%の量で、前記構成単位(b)が0.5~9.5モル%の量で、かつ前記構成単位(c)が0.5~9.5モル%の量で存在し、

(B) 135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5~6 dl/gの範囲にあり、

(C) 示差走査熱量計によって測定した融点 $T_m$ が、

$70 < T_m < 155 - 5(100 - P)$

(式中Pは共重合体中のプロピレン成分含量(モル%)である)の範囲にあり、

(D) 沸騰トリクロロエチレン不溶分量が5重量%以下である、

ことを特徴としている。

また本発明に係るプロピレン系ランダム共重合体の製造方法は、

(A) シクロアルカジエニル基またはその置換体から選ばれた少なくとも2個の基が低級アル

キレン基を介して結合した多座配位化合物を配位子とするハフニウム化合物、および

(B) アルミノオキサン

から形成される触媒の存在下に、プロピレンとエチレンと炭素数4~20の $\alpha$ -オレフィンとを、得られる共重合体中にプロピレンから導かれる構成単位(a)が90~99モル%の量で、エチレンから導かれる構成単位(b)が0.5~9.5モル%の量で、また $\alpha$ -オレフィンから導かれる構成単位(c)が0.5~9.5モル%の量で存在するように共重合させることを特徴としている。

#### 発明の具体的説明

以下本発明に係るプロピレン系ランダム共重合体およびその製造方法について具体的に説明する。

本発明に係るプロピレン系ランダム共重合体は、プロピレンとエチレンと炭素数4~20の $\alpha$ -オレフィンとのランダム共重合体である。このプロピレン系ランダム共重合体において、プロピレンから導かれる構成単位(a)は、90~99モル%好ましくは92~98モル%の量で存在し、エチ

レンから導かれる構成単位(b)は0.5~9.5モル%好ましくは1~9モル%の量で存在し、また $\alpha$ -オレフィンから導かれる構成単位(c)は、0.5~9.5モル%好ましくは1~9モル%の量で存在することが望ましい。該共重合体中のプロピレンから導かれる構成単位(a)が90モル%未満であると、共重合体の耐ブロッキング性および剛性が劣る傾向が生じる。一方99モル%を超えると、共重合体の融点が高くなり、ヒートシール性に劣る傾向が生じる。

本発明で用いられる炭素数4~20の $\alpha$ -オレフィンとしては、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが用いられる。このうち特に1-ブテンが好ましい。

また本発明に係るプロピレン系ランダム共重合体は、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5~6 dl/g好ましくは1~5

dl/gの範囲であることが望ましい。この極限粘度が0.5 dl/g未満であると、共重合体の耐ブロッキング性および剛性が劣る傾向が生じるため好ましくなく、一方6 dl/gを超えると、成形性に劣るようになるため好ましくない。

さらに本発明に係るプロピレン系ランダム共重合体は、示差走査熱量計によって測定した融点 $T_m$ が、

$$70 < T_m < 155 - 5.5(100 - P)$$

好ましくは

$$90 < T_m < 150 - 5.5(100 - P)$$

(式中Pは共重合体中のプロピレン成分含量(モル%)である)の範囲にある。

このようなプロピレン系ランダム共重合体の融点 $T_m$ と、該共重合体中のプロピレン成分含量Pモル%との概略的な関係を第1図に直線Aとして示す。なお第1図には、従来公知のプロピレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体の融点 $T_m$ とプロピレン成分含量Pモル%との関係も直線Bとして併せて示す。

この第1図から明らかなように、本発明に係るプロピレン系ランダム共重合体の融点は、エチレンおよび $\alpha$ -オレフィンの共重合量が同一である場合には、従来公知のプロピレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体の融点よりも10~20℃低い。したがって本発明に係るプロピレン系ランダム共重合体から得られるフィルムは、特に低温でのヒートシール性に優れている。しかもエチレンおよび $\alpha$ -オレフィンの共重合量が少なくとも優れたヒートシール性を示すため、耐ブロッキング性にも優れており、その上優れた剛性を有する。

なお本発明では、示差走査熱量計(DSC)を用いて、プロピレン系ランダム共重合体を200℃で5分間放置した後、10℃/分の速度で20℃まで冷却し、次いで20℃で5分間放置した後、10℃/分の速度で20℃から200℃まで昇温して得られる最大吸熱ピークの温度( $T_m$ )を、プロピレン系ランダム共重合体の融点とした。

また本発明に係るプロピレン系ランダム共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー

(GPC)で求めた分子量分布( $M_v/M_n$ )は、3.5以下好ましくは3.0以下特に好ましくは2.5以下の範囲にある。このように本発明に係るプロピレン系ランダム共重合体は、分子量分布が狭く、この点からも優れた耐ブロッキング性を有している。

なお $M_v/M_n$ 値は、武内著、丸善発行の「ゲルパーミエーションクロマトグラフィー」に準拠して下記のようにして行なった。

(1) 分子量既知の標準ポリスチレン(東洋ソーダ製、単分散ポリスチレン)を使用して、分子量MとそのGPC(Gel Permeation Chromatograph)カウントを測定し、分子量MとEV(Elution Volume)の相関図校正曲線を作製する。この時の濃度は0.02重量%とする。

(2) GPC測定により試料のGPCクロマトグラフをとり、前記(1)によりポリスチレン換算の数平均分子量 $M_n$ 、重量平均分子量 $M_w$ を算出し、 $M_v/M_n$ 値を求める。その際のサンプル調製条件およびGPC測定条件は以下の通りである。

## 【サンプル調製】

(イ) 試料を0.1重量%となるようにo-ジクロロベンゼン溶液とともに三角フラスコに分散する。

(ロ) 三角フラスコを140℃に加温し、約30分間攪拌し、溶解させる。

(ハ) その溶液をGPCにかける。

## 【GPC測定条件】

次の条件で実施した。

- (イ) 装置            Waters社製 (150C-ALC/GPC)  
 (ロ) カラム        東洋ソーダ製 (GMHタイプ)  
 (ハ) サンプル量    400  $\mu$ l  
 (ニ) 温度          140℃  
 (ホ) 流速          1 ml/分

融点の測定はPerkin Elmer-7型のDSC装置を用い、サンプル量約2.5mgおよび昇温速度10℃/分で測定した。

本発明に係るプロピレン系ランダム共重合体は、沸騰n-ペンタンへの可溶部量が5重量%以下好ましくは3重量%以下さらに好ましくは2重量%以下であることが望ましい。

プロピレンから導かれる構成単位(a)が90～99モル%の量で、エチレンから導かれる構成単位(b)が0.5～9.5モル%の量で、また $\alpha$ -オレフィンから導かれる構成単位(c)が0.5～9.5モル%の量で存在するように共重合させることによって製造することができる。

本発明において使用される触媒成分【A】は、シクロアルカジェニル基またはその置換体、具体的には、インデニル基、置換インデニル基およびその部分水素化物からなる群から選ばれた少なくとも2個の基が低級アルキレン基を介して結合した多座配位化合物を配位子とするハフニウム化合物である。該ハフニウム化合物としては次の化合物を例示することができる。

エチレンビス(インデニル)ジメチルハフニウム、

エチレンビス(インデニル)ジエチルハフニウム、

エチレンビス(インデニル)ジフェニルハフニウム、

さらに本発明に係るプロピレン系ランダム共重合体は、沸騰トリクロロエチレンに対する不溶部量が5重量%以下好ましくは3重量%以下さらに好ましくは1重量%以下であることが望ましい。

沸騰トリクロロエチレン不溶分量および沸騰n-ペンタン可溶分量は、細かく粉砕した試料約3gを円筒濾紙に入れ、180mlの溶液を用い、ソックスレー抽出器で5時間抽出し、抽出残分を真空乾燥器で恒量になるまで乾燥してその重量を求め、原試料との重量差によって算出した。

上記のような本発明に係るプロピレン系ランダム共重合体は、

(A) シクロアルカジェニル基またはその置換体から選ばれた少なくとも2個の基が低級アルキレン基を介して結合した多座配位化合物を配位子とするハフニウム化合物、および

(B) アルミノオキサン

から形成される触媒の存在下、プロピレンとエチレンと炭素数4～20の $\alpha$ -オレフィンとを、40～100℃の温度で、得られる共重合体中に

エチレンビス(インデニル)メチルハフニウムモノクロリド、

エチレンビス(インデニル)エチルハフニウムモノクロリド、

エチレンビス(インデニル)メチルハフニウムモノプロミド、

エチレンビス(インデニル)ハフニウムジクロリド、

エチレンビス(インデニル)ハフニウムジプロミド、

エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジメチルハフニウム、

エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)メチルハフニウムモノクロリド、

エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ハフニウムジクロリド、

エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ハフニウムジプロミド、

エチレンビス(4-メチル-1-インデニル)ハフニウムジクロリド、

エチレンビス (5-メチル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、

エチレンビス (6-メチル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、

エチレンビス (7-メチル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、

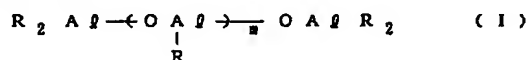
エチレンビス (5-メトキシ-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、

エチレンビス (2,3-ジメチル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、

エチレンビス (4,7-ジメチル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、

エチレンビス (4,7-ジメトキシ-1-インデニル) ハフニウムジクロリド。

本発明の方法において使用される触媒成分 [B] はアルミノオキサンである。触媒成分として使用されるアルミノオキサンとして一般式 (I) および一般式 (II)



る方法。

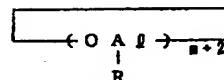
なお、該アルミノオキサンには少量の有機金属成分を含有していても差しつかえない。

上記のようなハフニウム化合物は、重合反応系内の該ハフニウム原子の濃度として通常は  $10^{-8}$  ~  $10^{-2}$  グラム原子/g、好ましくは  $10^{-7}$  ~  $10^{-3}$  グラム原子/g の量で用いられることが望ましい。

また上記のようなアルミノオキサンは、反応系内のアルミニウム原子に換算して  $10^{-4}$  ~  $10^{-1}$  グラム原子/g、好ましくは  $5 \times 10^{-4}$  ~  $5 \times 10^{-2}$  グラム原子/g の量で用いられることが望ましい。

重合温度は通常  $40 \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $45 \sim 95^\circ\text{C}$ 、より好ましくは  $50 \sim 90^\circ\text{C}$  の範囲であることが望ましい。

上記のようなオレフィンの重合は、通常、気相であるいは液相で行なわれる。液相重合においては、不活性炭化水素を溶媒としてもよいし、オレフィン自身を溶媒とすることもできる。



で表わされるオキシ有機アルミニウム化合物を例示することができる。該アルミノオキサンにおいて、Rはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭化水素基であり、好ましくはメチル基、エチル基、とくに好ましくはメチル基であり、mは2以上、好ましくは5以上の整数である。該アルミノオキサンの製造法として、たとえば次の方法を例示することができる。

(1) 吸着水を含有する化合物、結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの他炭化水素媒体懸濁液にトリアルキルアルミニウムを添加して反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムに直接水、水蒸気または水を作用させ

炭化水素媒体として、具体的には、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族系炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタンなどの脂環族系炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分などが用いられる。

重合圧力は、通常常圧ないし  $100 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは常圧ないし  $50 \text{ kg/cm}^2$  の条件下であり、重合は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行なうことができる。重合体の分子量は水素および/または重合温度によって調節することができる。

#### 発明の効果

本発明によれば、従来公知のプロピレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体と比較して、分子量分布が狭く、少ない $\alpha$ -オレフィンおよびエチレン含量においても、低融点を有する新規なプロピレン系ランダム共重合体およびその製造方法が提



供され、この共重合体は優れたヒートシール性を有するとともに、耐ブロッキング性、剛性にも優れている。

以下本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

#### 実施例 1

(メチルアルミノオキサンの調製)

Polymer Commun., 28, 180 (1988) に従って調製した。

(エチレンビス (インデニル) ハフニウムジクロリドの合成)

窒素置換した 200 ml のガラス製フラスコにビス (インデニル) エタン (Bull. Soc. Chim., 2954 (1987) に基づいて合成) 5.4 g と THF 50 ml を装入し、攪拌しながら  $-30 \sim -40^{\circ}\text{C}$  でまで冷却した。これに  $n\text{-BuLi}$  (1.6 M 溶液) 31.5 ml を滴下し、引き続き  $-30^{\circ}\text{C}$  で 1 時間攪拌の後、室温まで自然昇温することによりビス (インデニル) エタンをアニオン化した。窒素置換した別の 200 ml のガラス製フラスコに THF

60 ml を装入し  $-60^{\circ}\text{C}$  で以下に冷却後、 $\text{HfCl}_4$  6.7 g を徐々に添加した。その後、 $60^{\circ}\text{C}$  でまで昇温して 1 時間攪拌した。これにアニオン化した配位子を滴下し、 $60^{\circ}\text{C}$  で 2 時間攪拌した後、ガラスフィルターで濾過した。濾液を室温で最初の 1/5 程度の容量まで濃縮した。この操作により固体が析出する。この析出固体をガラスフィルターで濾過後、ヘキサン/エタノールで洗浄し、減圧乾燥することにより目的の化合物を得た。

(重 合)

プロピレン、1-ブテンおよびエチレンガス組成がそれぞれ 96.7、2.1、1.2 モル% となるよう混合ガスを調製した。充分に窒素置換した 2 l のステンレス製オートクレーブにトルエン 500 ml を装入し、 $0^{\circ}\text{C}$  に冷却した後、上記で調製した混合ガスを 3 モルさらにメチルアルミノオキサンを A 原子換算で 5 ミリグラム原子装入した。その後  $45^{\circ}\text{C}$  に重合系内を昇温し、エチレンビス (インデニル) ハフニウムジクロリドを 1.25

$\times 10^{-3}$  ミリモル添加し、 $50^{\circ}\text{C}$  で 0.5 時間重合を行なった。重合の停止は、メタノールを重合系に添加することによって行なった。得られたポリマースラリーを大量のメタノール中に投入した後、濾過により回収し、さらにイソブチルアルコール/塩酸溶液で触媒成分の除去を行なった。その後、 $80^{\circ}\text{C}$ 、 $200 \sim 300 \text{ mmHg}$  で 1 晩減圧乾燥することにより、1-ブテン含量が 1.4 モル% であり、エチレン含量が 1.1 モル% であり、 $135^{\circ}\text{C}$  のデカリン中で測定した  $[\eta]$  が  $3.32 \text{ dl/g}$  であり、DSC による融点が  $121^{\circ}\text{C}$  であり、沸騰トリクロロエチレン不溶分量が 0 重量% であり、沸騰  $n$ -ペンタン可溶分量が 0.9 重量% であり、GPC による  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  が 2.45 であるポリマー 51.3 g を得た。

#### 実施例 2

実施例 1 において、プロピレン、1-ブテンおよびエチレンのモル比を 95.1/3.9/1.0 とした以外は、実施例 1 と同様に重合を行ない、1-ブテン含量が 2.7 モル% であり、エチレン含

量が 0.8 モル% であり、 $[\eta]$  が  $3.29 \text{ dl/g}$  であり、融点が  $118^{\circ}\text{C}$  であり、沸騰トリクロロエチレン不溶分量が 0 重量% であり、沸騰  $n$ -ペンタン可溶分量が 1.1 重量% であり、 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  が 2.40 であるポリマー 48.5 g を得た。

#### 4. 図面の簡単な説明

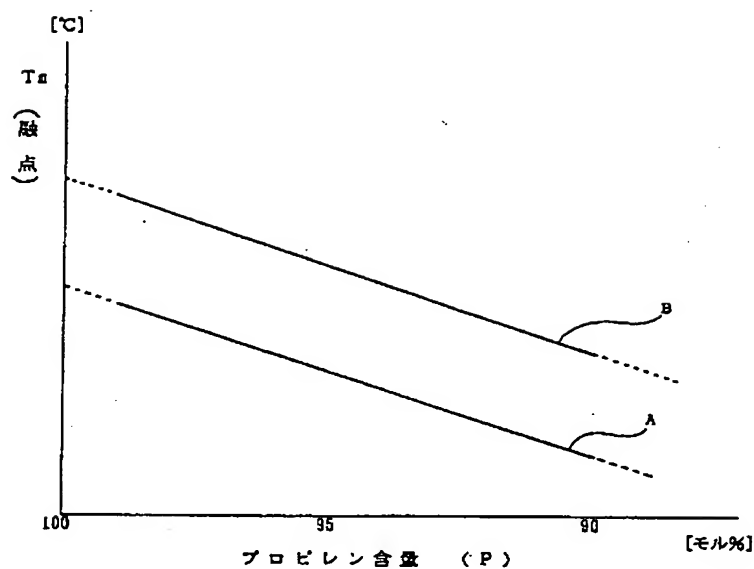
第 1 図は、本発明に係るプロピレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体のプロピレン含量と融点との関係を示す図である。

なお、第 1 図において直線 A は本発明に係るプロピレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体のプロピレン含量と融点との関係を示しており、直線 B は従来公知のプロピレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体のプロピレン含量と融点との関係を示している。

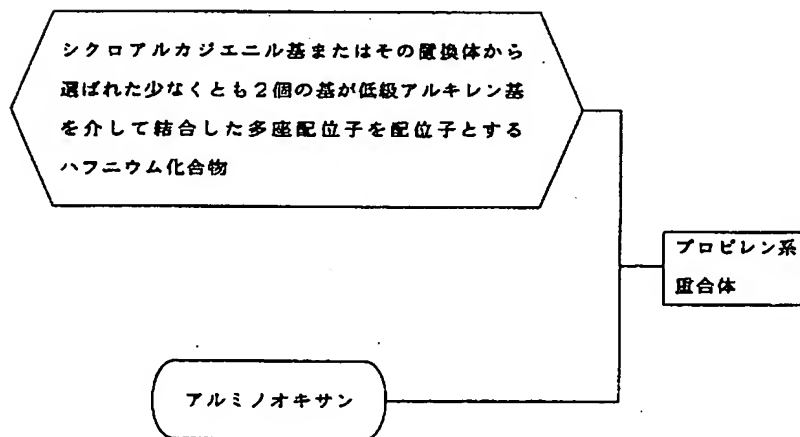
第 2 図は、本発明に係るプロピレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体を製造するためのフローチャート図である。

代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

第 1 図



第 2 図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**